

# Toquem ferro: història natural de l'element (Fe)

## Del ferro sideral al ferro terrenal, o de com el ferro extraterrestre ha arribat a la terra

El ferro és un element químic singular (de símbol Fe) que té una història d'allò més interessant, la qual es remunta molt enrere, molt abans de la nostra curta història humana, molt abans que aparegués la Terra i el Sistema Solar. Es remunta als primers temps cosmològics, 10.000 Ma (milions d'anys). Si fem cas de les dades més recents, el nostre Univers tindria uns 13.700 Ma (quina precisió!, tenint en compte que en els darrers anys hom parlava de menys de 8.000 a 20.000 Ma).

Molt després aparegué l'ésser humà, descobrí un metall, el ferro que, si no va ser el primer descobert, sí que va ser ben trobat, ja que ningú dubta que ha estat un dels que més ha influït en la nostra història posterior (per a bé i per a mal). I fou l'Edat del Ferro dels antropòlegs i arqueòlegs, l'Edat del Ferro d'Hesíode, i totes les edats en què molts foren passats pel ferro fins a l'actualitat, en què més ens val que toquem ferro (o fusta, depèn de les perspectives i sensibilitats, el noble material tractat en un *Erol* anterior).

El mot *ferro* (sovint *ferre* en català antic) deriva del llatí *ferrum*. Hom desconeix, tanmateix, d'on prové aquest terme, que no és d'arrel indoeuropea. El terme grec és *síderos*, d'on deriva *siderúrgia* (el treball, la indústria del ferro). El mot *sideral* (relatiu als astres) deriva del llatí *sidus*, -eris: astre, constel·lació. De sideral deriva *siderit*, meteorit metàl·lic que conté molt de ferro. Siderit ve del llatí *sideritis*, i aquest del grec *sideritis*: imant, derivat, a la vegada, de *síderos*: ferro. Amb aquest cercle mostrem la relació que hi

ha entre els astres (especialment els estels) i el ferro, la qual descriurem amb més detall a continuació.

La *matèria* amb què està fet, o construït el nostre món (*Univers*, *Cosmos*, *Natura*), forma tots els objectes o estructures materials que conté, extremament diversos iònics, de microscòpics a macroscòpics, d'inorgànics i inerts a orgànics i vius, cada un dels quals és com un model o construcció d'un gran joc de *Meccano* (originàriament metàl·lic) de la *realitat*. Aquesta *matèria natural* consta de només 90 peces bàsiques o elementals distintes (els *àtoms dels elements químics naturals*, ja que la resta d'àtoms coneguts avui dia, uns 114, s'han obtingut artificialment al laboratori), que no poden canviar-se, dividir-se o alterar-se sense perdre les seves propietats característiques, que les fan úniques i imprescindibles per confeir el nostre món, l'únic que coneixem i que no sabem si és el millor de tots els possibles, com creia Leibnitz o el doctor Pangloss, però que en tot cas ens resulta admirable. Una d'aquestes peces indispensables i insubstituïbles és l'àtom de ferro (de símbol Fe). A qui podríem reclamar-la si en desaptar la capsa del *Meccano* trobéssim que mancava?

El curiós d'aquest estrany *Meccano* que és el nostre Univers rau en el fet que el nombre de peces bàsiques del joc no romané constant al llarg del temps, ja que uns àtoms (de fet els seus nuclis) es transmutaren en uns altres per processos que es produeixen al llarg de l'evolució còsmica en condicions d'elevada energia. El nombre de peces del joc ha anat augmentant d'ençà de l'origen de l'Univers, des de només una peça fonamental (l'hidrogen) fins al

nombre màxim de 90. No es tracta de processos químics, sinó *nuclears*, sobretot *termonuclears*, ja que calen temperatures enormes, de desenes a milers de milions de graus Celsius (°C). Això ens porta a preguntar-nos sobre l'origen dels àtoms. Doncs bé, aquests (de fet els seus nuclis) es forgen en unes potents *fargues còsmiques*, els *nuclis calents dels estels*. Excepte l'hidrogen (H) i una bona part de l'heli (He) i algun altre element, formats durant el *Big Bang* o *Gran Explosió* de l'origen de l'Univers (aquest té una proporció aproximada de 75% H i 25% He en pes), tota la resta dels elements químics naturals s'ha format i es forma en la pròpia activitat dels estels, ja sigui en el seu interior o en les seves manifestacions més cataclísmiques (explosions de *supernova*, etc.).

El ferro, que es troba entre els 10 elements més abundants de l'Univers, és un dels elements sintetitzats als estels més massius, els que tenen prou massa fusional com per arribar a formar nuclis de ferro (de massa atòmica 56). Una vegada s'arriba al ferro, el seu nucli és tan estable que cap estel té prou energia per anar més enllà. Per formar nuclis atòmics més pesants que el del ferro caldrà que l'estel en qüestió tingui prou massa com per entrar en la fase cataclísmica de *supernova*. Només llavors podran originar-se els elements que van del ferro a l'urani (U), el més pesant de tots els elements químics naturals (de massa atòmica 92). En cert sentit, podem dir que la siderúrgia no la van inventar els humans: ja hi hagué una activa siderúrgia còsmica, sideral, molt abans de la humana Edat del Ferro!

Com ha arribat a la Terra aquest ferro estel·lar? Doncs a partir de la

*pols* i els gasos còsmics ejectats per les *supernoves*, els quals han originat *nebuloses* que, després, potser molt després, s'han *condensat*, gràcies a la *gravetat*, en els processos d'*acreció planetària* (creixement per aportació externa de *material extraterrestre*: *planetesimals*, *asteroides*, *meteorits*, *cometes*, de manera semblant al creixement d'una bola de neu), que han donat lloc als planetes de tipus terrestre, com el nostre estimat planeta blau. La Terra, com altres planetes, seria filla de les restes de gasos i pols resultants de la "mort" d'estels: no sols els humans som fets de la pols, també la pròpia Terra prové de la pols. *Tots som pols d'estels*, d'una mena de cançó còsmica, i retornarem a la pols, curiosa (poètica?) coincidència entre la religió i la ciència!

## La terra com una bola de ferro mig rovellada

Una vegada s'hagué format la Terra amb tots els 90 elements químics naturals coneguts a l'Univers, i amb unes determinades proporcions d'aquests, fa uns 4.600 milions d'anys, es produí el que alguns han anomenat *Gran Esdeveniment Tèrmic*, durant el qual el nostre planeta passà per un estat de fusió total o gairebé total. El caràcter homogeni o indiferenciat d'aquesta Terra primigènia durà relativament poc, ja que per un fenomen conegut com a *Decantació Geoquímica Primària*, els constituents materials del planeta es redistribuïren per densitats, de tal manera que els elements més densos, com el ferro i el níquel, s'enfonsaren cap al nucli, mentre que els més lleugers suraren cap a la superfície. Això originà les clàssiques capes o *geosferes*, de densitat creixent cap a l'interior de la Terra: l'*atmosfera*,

la *hidrosfera*, l'*escorça*, el *mantell* i el *nucli*.

Cal dir que, si bé la major part del ferro es troba en el nucli, encara una bona quantitat quedà atrapada en els minerals ferris de les roques més superficials. Dels elements químics de la Terra, el ferro ocupa la *quarta posició* per ordre d'abundància (un 5-6% en pes) de l'*escorça terrestre*, després de l'*oxigen*, el *silici* i l'*alumini*, respectivament. És el *segon metall* més abundant de la natura després de l'*alumini*. Segons un model de composició del mantell terrestre, el ferro continua en la quarta posició (6,5%), per sota de l'*oxigen*, el *magnesi* i el *silici*. Pel que fa a les estimacions del planeta sencer, el ferro passa a ocupar el primer lloc (35%), ja que s'hi inclou el nucli metàl·lic ferri. En resum, una *tercera part* del pes de la Terra es deu al ferro; vaja, resulta que el nostre planeta és gairebé una bola de ferro, superficialment rovellada!

Podem trobar el ferro sense combinar, com a *element nadiu*, només en determinats meteorits (els *siderits* i els *sideròlits*), però no pas a la Terra, ja que és molt reactiu (gens noble) i es combina amb rapidesa amb altres elements químics, especialment amb l'*oxigen*. Els minerals de ferro més abundants a l'*escorça terrestre* són els òxids *hematites* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o "oligist") i *magnetita* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); els òxids hidratats agrupats genèricament amb el nom de *limonita* (més un sediment o una roca que un mineral estricte, i que conté, entre d'altres, el mineral *goethita*) i el carbonat *siderita* ( $\text{FeCO}_3$ ). Tots ells són *menes* del ferro: minerals que s'exploten per obtenir aquest metall imprescindible.

Un aspecte del ferro a destacar és que el mineral magnetita, en concret, és especialment important en geologia per les seves propietats ferromagnètiques (vegeu un xic més endavant), ja que es troba en roques volcàniques i serveix per datar-les d'acord amb el *paleomagnetisme romanent*, associat al vulcanisme de les dorsals oceàniques, en les quals es produeix l'expansió dels fons oceànics en la *tectònica de plaques*. Mentre que la lava és fluida, els cristalls de magnetita s'orienten segons la polaritat del camp magnètic de la

Terra en el moment de l'erupció, de manera que quan la lava es refreda i solidifica, els cristalls queden fixats amb una determinada orientació. Gràcies a això, es descobrí que el camp magnètic de la Terra inverteix la seva polaritat cada certes desenes o centenars de milers d'anys. Aquestes roques basàltiques presenten una simetria a banda i banda de les dorsals i mantenen fossilitzat tot un patró alternant de bandes magnètiques normals i invertides que testimonien l'expansió dels fons oceànics i la consegüent deriva dels continents, a més de servir per datar les pròpies roques i conèixer la velocitat del procés, uns centímetres cada any (avui mesurada directament i amb gran precisió per telemetria làser).

### El ferro a la geobiosfera

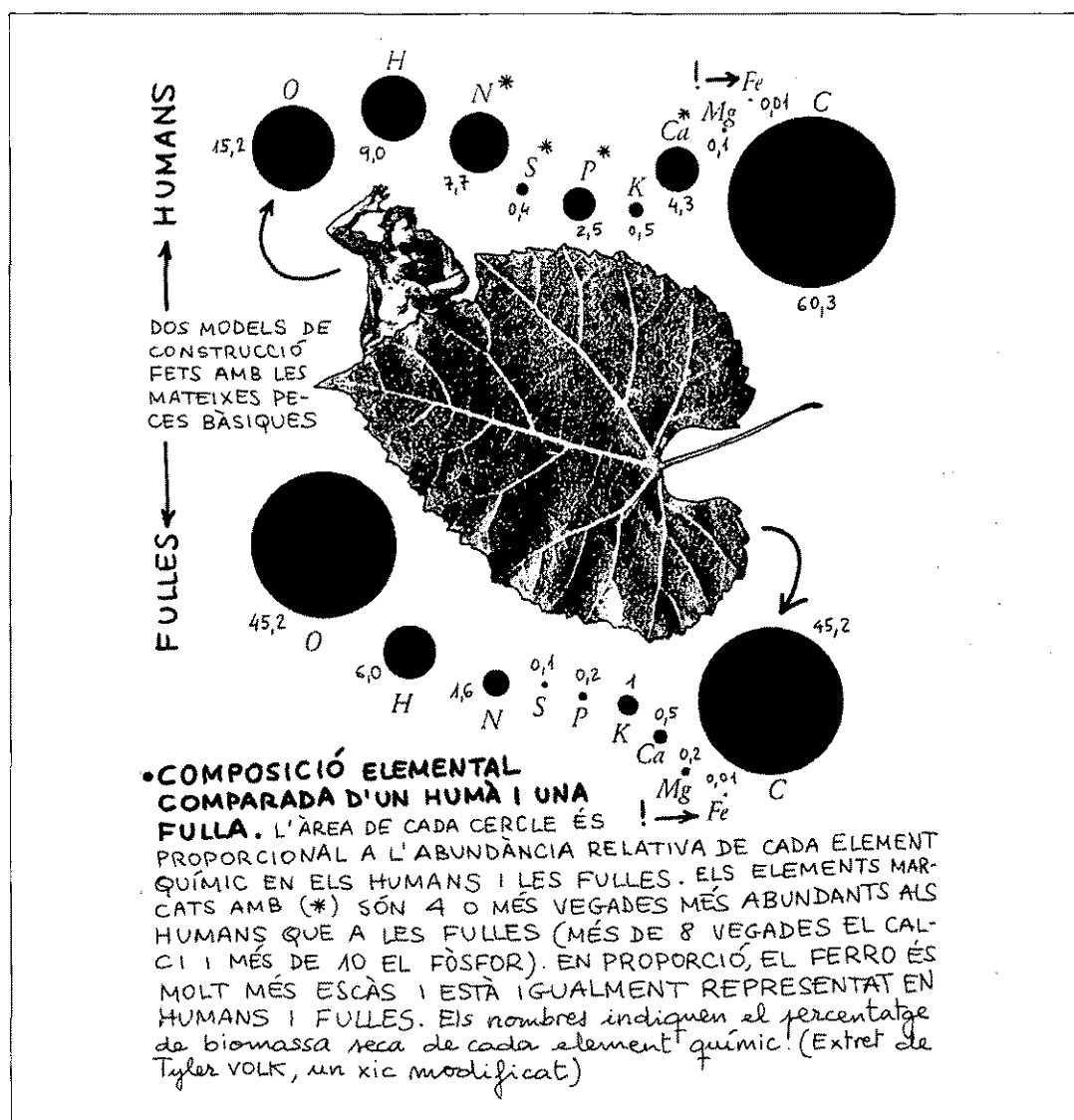
El que passà amb els compostos de Fe de la superfície terrestre al llarg de l'*evolució biogeoquímica* de la Terra és una història complexa

que tot just ara mateix s'investiga amb una intensitat inusitada. Queda subjecte a una revisió contínua i de ben segur que algunes de les afirmacions actuals es veuran modificades a la llum dels nous descobriments. Tanmateix, pot esbossar-se un *escenari plausible*, un escenari que, sens dubte, resulta com a mínim impressionant.

Cal incidir en la idea d'*evolució biogeoquímica*, ja que una evidència és a hores d'ara inqüestionable: en l'evolució planetària biosfèrica (atmosfera, hidrosfera i escorça terrestre), els protagonistes indiscutibles no només són els processos inerts de la física, la química o la geologia, sinó que també són essencials els processos biològics, els éssers vius, sobretot i amb diferència aclaparadora, els gestionats pels microbis, l'exèrcit més poderós del planeta.

Gran part de les inferències sobre els ambients del passat es

basen en pistes subtils procedents de la geoquímica, la ciència que estudia la química del planeta (distribució dels elements químics i els seus isòtops, etc.). La marca sedimentària deixada per l'aparició de l'*oxigen gasós* a la Terra és especialment cridanera, tant pel seu aspecte com per la seva extensió: unes bandes de color vermellós en roques amb sílex (amb molt de diòxid de silici) riques en hematites (tríoxid de ferro III). Alternen amb relativa regularitat amb d'altres bandes de color més fosc, menys rovellades (oxidades), riques amb magnetita (conté Fe III, però també Fe II, una forma menys oxidada). Hom coneix aquests dipòsits sedimentaris amb el nom de *Formacions de Ferro en Bandes* (FFB; BIF en anglès). Les mines de ferro més importants del món (Austràlia, Canadà, etc.), exploten aquestes immenses formacions ferrugineses. Sabem que són relíquies d'un passat que no tornarà: en efecte,



sabem que no es formen en els oceans actuals. Això només pot indicar que el planeta tingué, en la seva evolució, unes condicions molt diferents de les actuals. No s'acumulen FFB des de fa uns 1.850 Ma (Precambrià, Proterozoic).

Tot apunta que avui dia no es poden formar perquè amb l'abundància d'oxigen que hi ha a la superfície terrestre el ferro que arriba als oceans s'oxida ràpidament i precipita prop de les desembocadures dels rius com a òxids i hidròxids de ferro III (la forma més oxidada), deixant poc FeII, més soluble, dissolt a l'aigua dels oceans actuals (des d'on hauria pogut precipitar i formar noves FFB, donat el cas). De fet, no fa gaires anys (d'ençà de maig de 1995) es demostrà que en algunes zones marines extenses (l'oceà meridional circumantàrtic, l'extrem nord del Pacífic i la zona equatorial del Pacífic oriental) hi ha tan poc ferro que aquest resulta ser l'element limitant de la vida marina, no pas el nitrogen o el fòsfor que sí que ho són en molts altres llocs dels oceans i mars. En un experiment notable, es dispersaren quantitats minúscules de ferro soluble en una àrea semblant a la de Manhattan, a la zona equatorial del Pacífic oriental.

El resultat fou clar: en qüestió de dies les aigües passaren de ser transparents a ser tèrbols de color verdós. El fitoplàncton (algues i cianobacteris fotosintetitzadors) experimentà una proliferació massiva: el contingut de clorofil·la es multiplicà per més de 20 i les algues diatomees, en concret, per un factor de 80. El nombre d'herbívors clau (crustacis copèpodes) gairebé es duplicà. Impressionant!

A partir d'això s'arribà a una conclusió encara més interessant, d'aquelles que ens fan veure que la biosfera només és una, un únic ecosistema global totalment entrellaçat: la pols transportada per l'aire és l'agent principal de transport de ferro (i potser d'altres elements, com silici, etc.) des dels continents cap als oceans. Tot i que el ferro de la pols també és majoritàriament ferro III insoluble, la llum solar intensa el converteix parcialment en la forma soluble (FeII), un nou miracle del Sol. Ara

també sabem que la pols finíssima del Sàhara travessa tot l'Atlàntic i fumiga el Carib, l'Amazònia, etc. Això deu contrarestar la pobresa dels sòls selvàtics i explica, en part, la vegetació luxuriant. Per a desgràcia humana, la pols no només transporta nutrients i contraresta la pluja àcida, sinó que també dispersa microbis perillosos que tenen o poden tenir un efecte prou negatiu sobre les poblacions indígenes de llocs aparentment molt saludables (hi ha dades recents molt clares respecte d'aquest fet).

Les tres regions oceàniques abans esmentades correspondrien a aquelles que, a causa de la circulació global dels vents, rebrien una aportació magra de pols i, per tant, de ferro. Fins i tot hi ha qui especula que si la idea de la pols és vàlida per al gran oceà del sud, aleshores això podria explicar el baix nivell de diòxid de carboni present a la Terra durant la darrera Era Glacial: un augment del fitoplàncton fotosintetitzador a causa de l'aportació de ferro des d'uns continents més freds, i en general més secs i ventosos, hauria fet minvar significativament el diòxid de carboni atmosfèric, del qual es nodreix la fotosíntesi, amb la consegüent baixada de la concentració d'aquest gas a l'atmosfera, amb l'efecte d'un refredament global, just el contrari de l'efecte hivernacle antròpic actual.

Després d'aquest llarg incís, i tornant a les FFB, encara que no ho podem assegurar del tot, és probable que en la seva formació hi intervinguessin activament els microorganismes d'aleshores, bacteris i cianobacteris, dominants absoluts dels primers temps precambrians. També pot haver-hi intervingut la forta radiació ultraviolada (UV), en uns moments en què encara no existia oxigen lliure (gasós) a l'atmosfera i, per tant, tampoc l'escut protector de l'ozó, derivat de l'oxigen precedent. En aquells temps, per tant, el ferro encara no era oxidat per l'oxigen (probablement amb menys de l'1% de la concentració actual, que és d'un 21%). En resum, la geologia (i potser també la microbiologia) ens indica que els oceans primitius contenien molt menys oxigen i molt més ferro dissolt que no pas els actu-

als. Les FFB de Warrawoona i Baberton Mountain a Austràlia són de les més antigues del món (uns 3.500 Ma), mentre que les de Gunflint al NE d'Ontàrio (Canadà), són de les més recents (d'uns 1.878 Ma). Les darreres conserven microfòssils de bacteris que visqueren en un mar ric en ferro i es formaren en un temps en què la Terra completava una transformació biogeoquímica ambiental radical: s'havia passat d'un planeta anòxic (sense oxigen lliure) a un altre d'oxidant (l'oxigen començà a dominar d'ençà 2.400-2.200 Ma enrere).

Els bacteris de Gunflint més comuns tenen forma de tubs incrustats d'hidròxids de ferro d'1-2 micròmetres (mil·lèsimes de mil·límetre) de diàmetre (*Gunflintia minuta*). Recorden les beines de cianobacteris o de bacteris "del ferro" actuals com *Sphaerotilus* o *Leptothrix*, molt abundants en aigües ferruginoses (ara sabem que en aquests bacteris concrets la precipitació fèrrica és purament fisicoquímica, pels canvis produïts per ells mateixos al seu voltant, no perquè usin el ferro en el seu propi metabolisme intern).

### **La paleta bigarrada de la natura o la diversitat de pigments del ferro**

El ferro i els seus compostos també contribueixen de manera importantíssima a un dels aspectes més bonics de la natura, la seva policromia. Podem ben dir que els pigments més abundants són els dels compostos del ferro. Del negre als grisos, del groc als ocres i bruns, del rosat als taronges, vermells i granats, tots aquests colors són fruit del ferro. Tota la imponent variació es deu als diferents estats d'oxidació-reducció del metall (FeII i FeIII) i de les seves combinacions en una gamma infinita de possibilitats. Per ser precisos, sovint el manganès (Mn) acompanya el ferro i contribueix més al color dels precipitats que el mateix ferro, tot i que la seva concentració sigui molt menor, de l'ordre d'una cinquena part en pes.

El color vermell, groc o bru de la terra, dels deserts i la seva pols (a vegades arrossegada per la pluja de fang o de "sang"), dels rius tèrbols (dels diversos rius Colo-

rados, Bermejos, Grocs; del riu Tinto o del mateix Llobregat, l'etimologia del qual vol dir vermell), el rajola d'argiles i fangs, el negre dels llots pestilents (sulfurs de ferro, juntament amb matèria orgànica reduïda), els grocs i ataronjats de les fonts grogues o ferruginoses; les pàtines de rocs i parets verticals de tants paisatges de l'oest americà i d'arreu del món (Monument Valley, Arches, Gran Canyon National Parks), dels diversos deserts pintats, les coloracions bigarrades o tornasolades dels materials del Keuper o del Garumnià de les nostres muntanyes i, fins i tot, el color vermellós del planeta Mart o el roig intens de la sang, es deuen en gran part al ferro.

El cas del riu Tinto és molt destacable, ja que ara mateix s'està estudiant intensament com a model del planeta Mart en el Centre d'Astrobiologia de la Universitat Autònoma de Madrid, en col·laboració amb la NASA. Ja els fenicis el designaven riu de Foc, pel color vermellós; i els romans i àrabs li deien riu Tinto de Aziye (nom relacionat amb l'oli de vidriol, denominació obsoleta de l'àcid sulfúric), pel seu caràcter sulfúric, molt àcid (pH de 2).

Una de les connexions entre el riu i Mart és el ferro, que els fa vermells a tots dos: un dels minerals més abundants al riu Tinto és la *jarosita*, un hidrosulfat de ferro i potassi que l'Opportunity va descobrir fa uns dos anys al planeta vermell! Això implicaria la presència d'aigua àcida actual o pretèrita a Mart i possibilitat de vida microbiana semblant a la del riu Tinto. Com podem constatar, el ferro no deixa de sorprendre'ns.

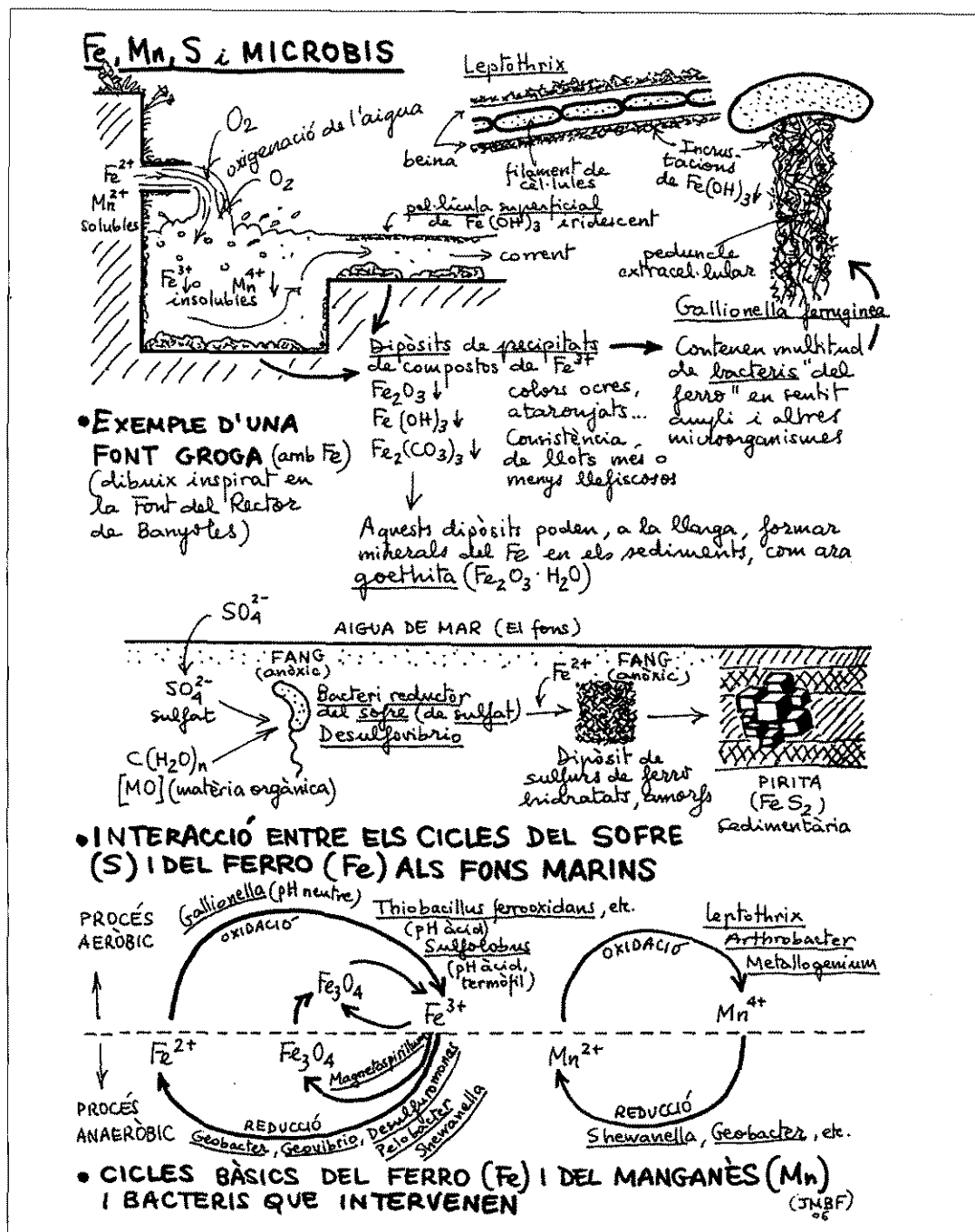
Hi ha llocs a la Terra que destaquen com la paleta gegant d'un pintor. Un cas impressionant seria Yellowstone (però també Islàndia, Nova Zelanda i altres), en què les pedres grogues (i de molts altres colors), també es relacionen amb el ferro (el nom del parc deriva, sobretot, dels materials groguencs característics del Gran Canyó del riu Yellowstone, el de la Gran cascada; els colors es deuen a l'oxidació del ferro de les roques a causa dels processos hidrotermals associats al vulcanisme de la zona; però la majoria de

colors associats als estanyols geotermals i als guèisers es deuen més als pigments *carotenoides* dels microorganismes, sobretot bacteris i cianobacteris, que tant abunden en aquests llocs extrems, que no pas als compostos de ferro).

Resulta poètic pensar que la sang vermella és un signe del nostre origen terraquí: si tots procedim d'Adam, que en hebreu (*adam*) significa de terra, terrífacte; i la terra (*adamah*) es digué "la vermella", tenim una emotiva metàfora. Des dels pintors primitius de les coves als san (boiximans) actuals, que s'untan el cos amb un ungüent greixós fet amb terra vermella, als frescos medievals o renaixentistes, els diversos pigments de ferro han embellit el cos i l'art humà. El mateix Van Gogh és el "pintor dels grocs i ocrés", "dels rovells", per no dir rovellat, el "pintor fèrric", "dels òxids de ferro", denominacions totes elles que potser no li haurien fet cap gràcia.

Els pigments més característics del món animal, les proteïnes *hemoglobina* de la sang i *mioglobina* dels músculs, deuen el seu color vermell, entre altres coses, a un catió de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) que es troba en el centre d'una estructura molecular cíclica en forma de creu que recorda una mena de *mandala* (el cromòfor *hem* o *hemo*, una *ferroporfirina*) i que s'enllaça amb el ferro com si d'unes pinces es tractés.

Com a curiositat, la *clorofil·la*, el pigment més estès a la natura i que dóna el color verd dels vegetals i algues i permet la fotosíntesi, també presenta gairebé la mateixa estructura que els cromòfors de l'hemoglobina i mioglobina, però el ferro ha estat substituït per magnesi (com pot veure's, molts colorants naturals contenen metalls: l'*hemocianina* de la sang de mol·luscs i crustacis conté coure (Cu), i una altra proteïna respiratòria de la sang de certs invertebrats, l'*hemeritrina*, també conté ferro, però no té cap grup hemo). Bé, podem concloure que la pols fèrrica còsmica ha penetrat i impregnat fins les parts més íntimes del nostre ésser: la terra de la qual procedim és més antiga, més primigènia que la pròpia Terra; prové de les tenebres tèr-



boles i es perd en la pols dels temps obscurs i caòtics.

Molt més desconeguda és l'existència d'un pigment vermellós, molt semblant a l'hemoglobina animal, en les plantes lleguminoses que viuen associades amb bacteris fixadors del nitrogen atmosfèric, localitzats als nòduls radicals de la planta, i que constitueixen una de les simbiosis més importants per a la biosfera i l'agricultura (en ella es basa la rotació o alternança de cultius per no empobrir el sòl en nutrients nitrogenats).

El pigment, anomenat *leghemoglobina* (de lleguminosa i hemoglobina), té una gran afinitat per l'oxigen i és fonamental per protegir l'enzim encarregat de la fixa-

ció, la *nitrogenasa*, extremadament sensible a aquest gas. Una prova fefaent de la intimitat d'aquesta simbiosi entre organismes de dos regnes ben diferents és que la part proteica és sintetitzada per la planta, mentre que el grup hemo amb el ferro és sintetitzat pels bacteris (*Rhizobium*, i altres gèneres). Una vegada més la unió fa la força.

#### Un sisè sentit de ferro

El ferro també es troba implicat en una mena de sisè sentit, el de la *magnetorecepció*: captació dels camps magnètics de la Terra per orientar-se. Les substàncies magnètiques naturals dites *ferromagnètiques* són fortament atretes per un camp magnètic. Es diuen així perquè les més corrents contenen

ferro (també pot passar amb el cobalt, el níquel, etc.). La causa d'aquest fenomen es deu al moviment dels electrons en els àtoms. Només alguns materials ferromagnètics es comporten ells mateixos com a imants naturals que atrauen el ferro: cas de la *pedra imant*, una varietat de la magnetita gairebé pura.

Per poder captar els estímuls magnètics cal algun tipus de *magnetoreceptor*. Durant molt de temps s'ha cercat de trobar-lo en aquells organismes que responen als camps magnètics terrestres sense èxit. Seria lògic que algun dels seus components fos alguna partícula de material magnètic, com ara cristalls de magnetita. Tanmateix, caldria que fossin

prou petits (microcristalls) com per ser d'un únic domini magnètic cadascun (aquí no entrarem en més detalls tècnics).

La primera vegada que es detectaren microcristalls de magnetita en un ésser viu fou en bacteris, en concret en la nova espècie originàriament batejada *Aquaspirillum magnetotacticum*, però que amb posterioritat es rebatejà (canviant-la de gènere, i per raons que ara no vénen al cas) com a *Magnetospirillum magnetotacticum*. Cada microcristall forma un orgànul cel·lular designat *magnetosoma* (orgànul "magnètic"). Aquests bacteris viuen en ambients pobres en oxigen. Richard Blakemore els descobria el 1975 i demostrava que usaven els camps magnètics terrestres per orientar-se seguint la inclinació magnètica, el component vertical del camp magnètic. El que els interessa no és la direcció nord-sud del camp com als humans, sinó cap a on han de nedar per fugir dels ambients massa oxigenats, ja que són bacteris microaeròfils (només toleren concentracions mínimes d'oxigen). En resum, que neden cap als sediments del fons cercant les condicions més adequades al seu estil de vida.

Cada bacteri presenta una cadena amb diversos microcristalls de magnetita orientats tots de la mateixa manera, els quals actuen conjuntament com una brúixola microscòpica, però efectiva (cada cristallet té forma més o menys cúbica i fa només uns 50 nanòmetres de costat: cinc centes mil·lèsimes de mil·límetre!). Com era de suposar, els bacteris de l'hemisferi N es dirigeixen cap al N i cap al fons, mentre que els del S es mouen cap al S, però també cap al fons. Els dipòls magnètics de cada bacteri tenen en cada hemisferi l'orientació adequada (polaritat invertida) per a la seva supervivència. Això només és possible per un procés de selecció natural que en cada ambient elimina els mal adaptats, en aquest cas els bacteris amb l'orientació equivocada.

D'ençà el 1975, s'han descobert magnetosomes de diversos minerals: *greigita* ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) i *pirita* ( $\text{FeS}_2$ ) en bacteris d'ambients sulfurosos. Val a dir que ens trobem davant d'un fenomen molt estès a

la natura, el de la *biomineralització*, la formació de minerals per part de processos biològics. Cada vegada es veu més clar que els microorganismes tenen un paper molt rellevant en l'origen de minerals diversos a la natura, sobretot com a formadors d'esquelets, però a la llarga de fòssils, roques, illes i muntanyes: avui és una evidència que la vida, sobretot la microbiana, és una força geològica d'abast global.

La troballa de cadenes de microcristalls com els dels magnetosomes en meteorits, és un dels indicis que ens fan pensar en la possibilitat de vida microbiana extraterrestre. En aquest sentit, les evidències conjuntes encara no són prou segures i caldrà seguir investigant aquest camp tan prometedor.

La recerca de partícules ferromagnètiques en animals s'ha intensificat molt en els darrers vint-i-cinc anys: ja s'han trobat magnetosomes amb magnetita en el cap de molts ocells migratoris, coloms missatgers, tortugues marines, tonyines, dofins, abelles i, fins i tot, dels humans! Cal dir que els cossos són totalment transparents als camps magnètics: què seria sinó de la ressonància magnètica nuclear, mètode fonamental de diagnòstic de la medicina actual.

Tanmateix, la presència de receptors no implica necessàriament que s'usin, que siguin funcionals. Cal demostrar-ho. Cal veure que estan innervats. Recentment, això s'ha vist bé en abelles i, a finals de 1997, també per primera vegada en truites de riu (un vertebrat!). Experiments precisos i elegants han demostrat que les truites responen als canvis del camp magnètic terrestre. Hi ha un conjunt de fibres nervioses d'una branca del nervi trigemin que responen als estímuls magnètics. Per últim, s'ha trobat l'estructura receptora en una capa de teixit que es troba just persota dels receptors olfactius del nas de la truita. Hi ha evidències diverses que la magnetorecepció i el sentit de l'olfacte estan relacionats d'alguna manera. Sembla que ja els antics maies coneixien aquesta relació entre els dos sentits!

Encara hi ha molts detalls per resoldre, com la possibilitat que el

magnetisme es relacioni amb l'electricitat o amb la visió: recentment ha augmentat l'interès en el paper de la retina i la glàndula pineal o epífisi (secretora de l'hormona melatonina) en la magnetorecepció, ja que en els ocells aquesta glàndula respon directament a la llum que travessa el seu crani i les neurones que la constitueixen són sensibles als canvis del camp magnètic. A més, ara sabem que la retina i l'epífisi comparteixen molts aspectes bioquímics. En resum, aquest és un camp apassionant i prometedor, però que continua escapant-se de les nostres mans així que tractem d'apressar-lo.

### El ferro com a element essencial dels organismes

L'element ferro és un *bioelement essencial* per a tots els éssers vius. Es tracta d'un dels *macroelements* (macronutrients) *secundaris* (K, Ca, Mg i Fe), el que vol dir que es necessita en quantitats relativament grans, per bé que no tant com els elements C, H, O, N, P i S.

Es presenta en forma de cations ( $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ ) i és un component de biomolècules (*ferroproteïnes*) tan importants com els *citocroms* (molècules orgàniques acolorides de les cèl·lules, imprescindibles en els processos de la *respiració cel·lular*, ja que són molècules *transportadores d'electrons* en les *cadena respiratòries*). El ferro també és un *cofactor enzimàtic* de diversos *enzims* (proteïnes *catalitzadores* o *acceleradores* de les reaccions bioquímiques de l'interior de tots els organismes), com són la *catalasa*, la *peroxidasa*, etc. També forma part d'altres proteïnes transportadores d'electrons (*ferredoxina*, important en la *fixació del nitrogen atmosfèric* i en la *fotosíntesi*) o de l'oxigen (cas de les *hemoproteïnes hemoglobina* de la sang i *mioglobina* dels músculs).

El transport d'electrons es basa en reaccions d'*oxidació-reducció* (redox) reversibles que afecten els cations del ferro (el  $\text{Fe}^{2+}$  és el catió reduït, i el  $\text{Fe}^{3+}$  és l'oxidat). En el cas del transport de l'oxigen per la sang o el múscul, el ferro no canvia el seu estat redox quan es transporta l'oxigen.

Tots sabem què comporta el dèficit de ferro (*ferropènia*) en l'organisme: l'*anèmia*. Altres proteïnes implicades en el metabolisme

del ferro són: la *ferritina*, encarregada de la regulació de l'absorció gastrointestinal d'aquest metall i, probablement, el principal emmagatzemador fisiològic del ferro; i la *transferrina*, encarregada del transport plasmàtic del ferro trivalent.

Que el ferro resulta crucial per a la vida es veu sobretot en el món *microbià*, el "proletariat" minúscul, invisible, treballador incansable, molt desconegut, ignorat o menyspreat pel comú dels mortals, però que tanmateix sustenta la *geofisiologia planetària* de manera gratuïta, el funcionament imprescindible de la *Biosfera*, inclosos els nostres propis cossos, ecosistemes ambulants amb deu vegades més microbis que cèl·lules pròpies (i això que s'estima que hi ha uns 100 bilions de cèl·lules al nostre organisme!). Som ecosistemes ambulants que transportem inconscients uns mil bilions de microbis, bàsicament "bons" (una xifra sideral!).

Per justificar l'afirmació anterior, podem començar pels *microbis patògens*, els "dolents" que ens causen malalties (tanmateix, només són un 10% de les espècies microbianes; la resta, el 90%, són "bones" i imprescindibles al nostre món). Sabem amb seguretat que la *virulència* de molts patògens augmenta amb la disponibilitat de ferro. No en va, unes de les defenses d'alguns hostes consisteix en restringir l'accés al ferro dels patògens (*hipoferrèmia*). Un nivell anormalment elevat del metall pot facilitar les infeccions (*hiperferrèmia*) per determinats microbis oportunistes.

Un clar exemple en són els *gonococs* (*Neisseria gonorrhoeae*), causants de la *blennorràgia* (secreció de mucositat) o uretritis gonocòccica (una malaltia venèria), els quals es poden estendre amb més facilitat durant la menstruació, quan la concentració de ferro a l'úter augmenta.

Les secrecions mucoses dels sistemes respiratori, digestiu i urogenital contenen importants quantitats de proteïnes segrestadores (*quelants*) del ferro, com la *lactoferrina*, la funció de les quals és impedir l'accés del metall als microbis, els quals poden contrarestar-ho fent quelcom semblant, com veurem unes línies més avall.



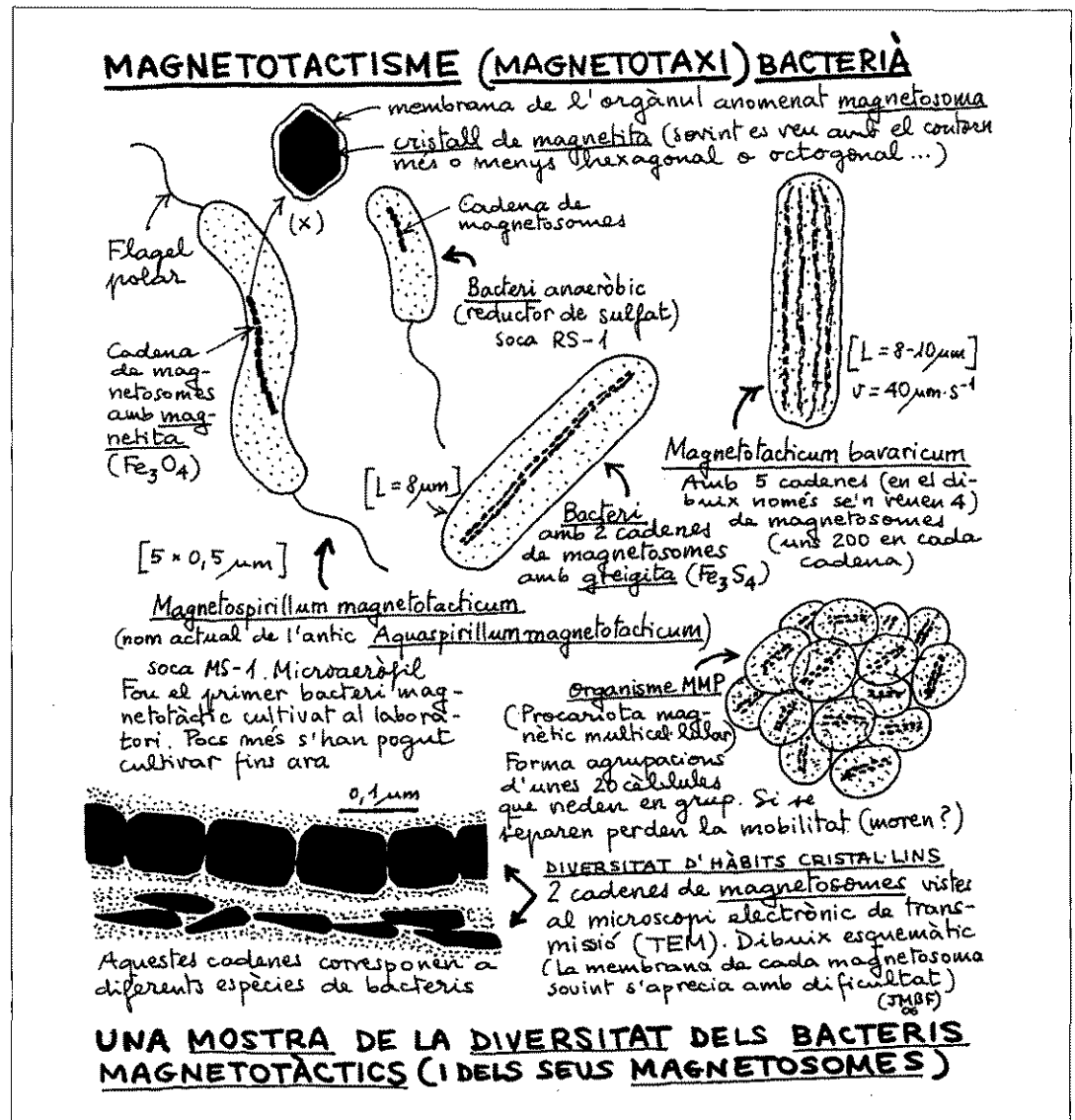
Hi ha certs indicis que la pesta negra, que tants estralls causà en la població humana i que tant va influir en el devenir històric, matava molt més les persones ben alimentades que no pas els pobres. La raó podria ser el que acabem de dir: els més anèmics, amb la conseqüent manca de ferro, resultaven més resistents a l'atac dels bacteris necessitats d'aquest element essencial.

També s'ha demostrat en plantes l'augment de la virulència d'alguns patògens amb la disponibilitat del ferro: cas del bacteri *Erwinia chrysanthemi*, causant de la podridura humida en plantes hortícoles i ornamentals.

Tenint en compte que el FeIII, insoluble, és molt més abundant, en general, que el FeII soluble, molts microorganismes (bacteris, fongs) del medi segreguen unes molècules conegudes amb el nom de sideròfors (del grec: transportadores de ferro). Es tracta de molècules orgàniques de baix pes molecular que segresten el FeIII, que d'altra manera seria inaccessible, i formen complexos que la cèl·lula ja pot absorbir (ferricrom de fongs, enterobactina de bacteris, rizobactina de *Rhizobium meliloti*, aerobactina d'enterobacteris patògens). Així que el FeIII entra dins la cèl·lula, es converteix en FeII, que és la forma útil. Els sideròfors només se segreguen quan fan falta, és a dir, quan hi ha poc ferro disponible (soluble) en el medi. Hem de pensar que el 40% de les terres cultivables del planeta són sòls calcaris, en els quals el ferro és molt poc soluble.

### El cicle biogeoquímic del ferro o la gran roda metàl·lica

Per cloure la nostra història natural del ferro, insistirem en la importància d'aquest metall a la biosfera, la capa de la Terra on es troba la vida i que dia a dia amplia els seus límits o fronteres a la llum dels continus descobriments en els marges més extrems de vida del planeta. També insistirem en el fet que el conjunt dels processos amb implicació del ferro formen una mena de roda gegant i complexa, un engranatge més dels molts que, conjuntament, fan girar (funcionar) el nostre món. Aquestes rodes o cicles consten de processos fisicoquímics, geològics i biològics intrincats.



Entre els obrers biològics encarregats de fer girar els engranatges, els més importants amb diferència són els microbis, especialment els bacteris i, en el cicle que ens ocupa, els bacteris del ferro, considerant aquesta designació en un sentit molt ampli.

Hem de pensar que la diversitat de metabolismes bacterians, és a dir, de processos de transformació bioquímica que operen en ells no tenen parangó en la resta d'éssers vius del planeta: la diversitat bacteriana és fonamentalment una diversitat de processos de transformació del medi arreu, ràpids i eficaços. Són tants els individus microbians i tan petits, que la superfície de contacte entre ells i el món extern que els envolta és tan íntima i extensa que frega l'imaginable. Una dada ens hauria de convèncer: hom estima que la superfície total de contacte dels bacteris terraquís equival a unes 200 vegades la superfície de la Terra sencera! Tot químic sap que la ve-

locitat de les reaccions químiques depèn, entre d'altres factors, de la superfície de contacte entre els reactants. Resulta obvi que en això no hi ha cap limitació. Els metabolismes en què intervé el ferro de manera decisiva són variadíssims en els bacteris. Tot seguit en farem un resum.

Tenim bacteris, com els ja esmentats *Sphaerotilus natans* i *Leptothrix ochracea*, que tot i anomenar-se encara sovint bacteris oxidadors del ferro, en realitat no ho són pas, en el sentit que en realitat no metabolitzen aquest metall, només que allà on es troben, amb oxigen i pH neutre, el FeII dissolt que hi arriba s'oxida espontàniament a FeIII i precipita en forma d'òxid i hidròxids fèrrics que es dispositen i recobreixen les beines i les cèl·lules d'aquests bacteris. Aquests microbis abunden en les fonts ferruginoses o grogues.

Un altre bacteri abundant en aquests ambients és *Gallionella*

*ferruginea*, molt característic i reconeixible, ja que presenta un peduncle de secreció extracel·lular, fet d'unes fibres entrelaçades impregnades de precipitats fèrrics. En aquest cas, però, es tracta d'un bacteri quimioautòtrof (que s'autoalimenta), però que a diferència de les plantes (fotoautòtrofs) no usa la llum, sinó el FeII (reduit) com a font energètica química inorgànica, oxidant-lo a FeIII.

Altres bacteris, també quimioautòtrofs, que poden utilitzar el FeII com a font d'energia i oxidarlo a FeIII, són alguns dels bacteris coneguts com a oxidadors del sofre (o del sulfur de dihidrogen). Cal dir que el cicle del sofre i el del ferro es troben especialment entrelaçats. Entre ells és molt important el *Thiobacillus ferrooxidans*, propi de medis àcids o molt àcids.

Tots ells són aeròbics, de manera que usen l'oxigen per respirar i oxidar el ferro. Aquests bacteris

també són coneguts com a *bacteris miners*, ja que abunden en moltes mines metal·líferes (de Fe, de Cu, etc.) i són responsables de contaminació dels terrenys i les aigües amb metalls tòxics i àcid sulfúric resultant de l'oxidació bacteriana dels sulfurs (pirita, calcopirita): un cas molt cèlebre és el del riu Ohio, però també del riu Tinto (encara que molta de la "contaminació" és natural, molt anterior a l'antiquíssima explotació minera). Avui dia, els humans han après a fer servir aquests bacteris per lixiviar les escombreres de les mines a cel obert i obtenir de franc de l'activitat microbiana l'alliberament i concentració de metalls molt valuosos, però inexplorables directament sense les transformacions bacterianes prèvies.

Un altre bacteri (bé, de fet és un arqueobacteri, molt diferent dels

veritables bacteris) de medis extrems, molt àcids i calents, és el termoacidòfil *Sulfolobus acidocaldarius*, descobert a Yellowstone, al Moose pool, on creix gairebé com en un cultiu pur, en concentracions tan altes com de cent milions de cèl·lules per mil·lilitre.

Encara hi ha els bacteris *reductors del ferro*, que fan el procés contrari als anteriors: en lloc d'oxigen respiren ferro (sí, tal com sona!). En la cadena respiratòria cel·lular, en lloc d'actuar l'oxigen com a acceptor final d'electrons i promoure l'oxidació, el que hi ha és FeIII, que aleshores es converteix en FeII (reduït) tot oxidant la matèria orgànica. Molts bacteris, a vegades amb noms científics ben expressius, fan això, però són anaeròbics: *Geobacter metallireducens*, *Geovibrio ferrireducens*, *Desulfuromonas acetoxidans*, *Pelo-*

*bacter carbinolicus*, *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas spp.*, *Bacillus spp.*, etc. Alguns d'ells acumulen magnetita extracel·lular. S'estan detectant partícules de magnetita en sediments que per la seva forma gairebé segur que són d'origen bacterià, una contribució a llarg termini dels bacteris en el cicle del ferro. La reducció bacteriana del FeIII a FeII és un dels principals medis de solubilització del ferro a la natura.

Com hem anat dient, les sorpreses mai no s'acaben amb els bacteris: recentment se n'han descobert uns que també oxiden el FeII en sediments pobres en oxigen i que usen el nitrat en lloc del gas per oxidar-lo. I la cosa no acaba aquí... però ara potser que toquem fusta, que ja devem estar prou enrampats de tant tocar ferro!

#### NOTA

Dedico aquest escrit al meu gran amic Lluís Viladrich, company inoblidable i insubstituïble de tantes aventures naturalistes i intel·lectuals. Fou ell qui m'encomanà, crec que pels vols del Nadal de 2005, la realització d'un escrit sobre els aspectes naturals del ferro. Ell era el que podríem dir l'intermediari o agent de contacte entre l'Erol i jo. D'ara en endavant, l'estimada Montse agafarà el relleu. Moltíssimes gràcies a tots dos. A reveure, Lluís! Sempre ets amb nosaltres!

**Josep M. Busquets Feixas**  
biòleg

DOSSIER

MONTSERRAT GORCHS

# Ferro: fort i persistent?

## Com és el ferro?

Des d'un punt de vista químic, el ferro presenta unes característiques molt notables: és molt dúctil; això vol dir que es pot estirar com un fil. És tenaç, es desadhereix molt difícilment, és mal·leable (es pot "trencar" en fines làmines) a temperatura ordinària i també és inelàstic. A 800°C es pot soldar amb ell mateix; entre 800 i 1000°C el ferro és fràgil (es torna pastós, es pot forjar), però retorna a la mal·leabilitat a una temperatura superior a 1000°C i, per això, els lingots de ferro són afaïçonats en calent (entre 1000 i 1300°C). El seu punt de fusió és de 1535°C i el punt d'ebullició 2750°C.

El ferro pur és un metall homogeni d'una gran conductibilitat, utilitzat en indústries elèctriques i de la calefacció. El ferro també

és un metall ferromagnètic, amb una permeabilitat magnètica molt elevada. S'imaneta en el camp magnètic, cessant la imantació en acabar l'acció inductora.

Els isòtops naturals del ferro són, amb major abundància, un 91,7% amb massa atòmica 56, seguit d'un 5,8% amb 54, un 2,2% amb 57 i un 0,3% amb 58. La seva massa atòmica característica és de 55,847 g/mol. La seva densitat és de 7,85 g/cm<sup>3</sup> a 20°C. S'han d'afegir com a propietats bàsiques la conductivitat tèrmica (a 25°C) de 0,804 W/cm.K i una resistivitat elèctrica (a 20°C) de 9,71 microohms.cm. És menys bon conductor que el coure.

L'estructura electrònica del ferro comporta un grau d'oxidació de +2 (compostos ferrosos) i també hi ha la formació de derivats fèrrics amb un grau d'oxida-

ció de +3. El ferro es combina amb tots els elements no metàl·lics, però no pas amb l'hidrogen. El ferro roent descompon l'aigua, que desprèn hidrogen, i és atacat fàcilment pels àcids diluïts; l'aigua pura i l'aire sec no l'ataquen a la temperatura ordinària, però l'aire humit i l'aigua airejada el corroïxen ràpidament, amb formació de rovell (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O); el valor de n és proper a 1. El ferro crema en atmosfera d'oxigen pur. A 700°C descompon el vapor d'aigua. El clor sec no ataca el ferro, la qual cosa permet transportar-lo en estat líquid en cilindres d'acer. En canvi, es combina, en presència de vestigis d'humitat. Escalfat al roig, ferro i flor de sofre, es forma sulfur. El ferro desplaça l'hidrogen dels àcids diluïts no oxidats, produint sals ferroses. Els àcids nítric i sulfúric

concentrats i freds no ataquen el ferro. Però l'àcid sulfúric concentrat i calent ataca el ferro. L'àcid nítric diluït i calent també oxida el ferro.

Els dos aliatges més importants del ferro són l'acer (unit amb el carboni, amb un percentatge inferior al 1,9%), mal·leable i la *fosa* o *ferro colat* (amb un percentatge entre un 1,9% i un 6%).

Les propietats mecàniques dels acers depenen del contingut en carboni i de la velocitat de refredament o tractament tèrmic que rebien. El resultat però, és realment de persistència, podent comunicar elasticitat, ductilitat, mal·leabilitat, duresa o resistència a la ruptura segons quin sigui el procés de refredament. Per tant, allò que no té el ferro ho assoleixen els descendents aliats, en aquest cas l'acer!